

# Structure-property correlations in glassy Mg-Cu-Y, and corrosion resistance of novel Mg-Al-Ga glasses

**Doctoral Thesis****Author(s):**

Uhlenhaut, Dirk Ingmar

**Publication date:**

2008

**Permanent link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-005702860>

**Rights / license:**

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#)

Diss. ETH No. 17941

# Structure–property correlations in glassy Mg–Cu–Y, and corrosion resistance of novel Mg–Al–Ga glasses

A dissertation submitted to the  
ETH ZÜRICH

for the degree of  
DOCTOR OF SCIENCES

presented by  
DIRK INGMAR UHLENHAUT  
Dipl. Ing., ETH Zürich  
born November 4, 1979  
citizen of Germany

accepted on the recommendation of  
Prof. Jörg F. Löffler, examiner  
Prof. Konrad Samwer, co-examiner  
Prof. Peter J. Uggowitzer, co-examiner  
Prof. Walter Steurer, co-examiner

2008



## Abstract

Magnesium-based alloys are interesting for applications as structural materials due to their high specific properties. The element is not only highly abundant in the earth's crust and biocompatible, but it also is the base element for a large variety of metallic glass-forming compositions. In this work, two major limitations for the application of Mg-based metallic glasses were addressed: First, the well-known glassy compositions, containing transition metals and rare earths, embrittle at room temperature or are brittle in the as-quenched state. Second, all Mg-based alloys known to date show a very low resistance to corrosion in aqueous solutions containing aggressive ions.

To elucidate the mechanisms behind the change in mechanical properties, the time-dependent room-temperature embrittlement of rapidly-quenched amorphous Mg–Cu–Y alloys was investigated. Calorimetric measurements reveal a reduction in enthalpic content with time, corresponding to a loss in free volume, and radial distribution functions obtained from synchrotron X-ray diffraction experiments show an overall reduction in interatomic distances. Positron annihilation lifetime spectra show two distinct lifetimes, with the longer-lifetime component (attributed to areas of larger free volume) vanishing after an ageing time corresponding roughly to the time of embrittlement. Positron coincidence Doppler broadening suggests that the immediate environment of the annihilation sites is not altered during ageing. The experiments imply that the ductility correlates with structural changes in the alloy: The densification observed, resulting from disappearing large free volume, is assumed to cause the sharp ductile-to-brittle transition in these Mg-based glasses. Simultaneously, the changes in elastic constants, internal friction and damping were measured by dynamic mechanical analysis as well as acoustic resonance. The alloys' elastic moduli increase during room-temperature relaxation, while the damping as well as the internal friction decrease. This corresponds to a progressive relaxation of the alloy with time, leading to a more rigid structure. The changes in properties are discussed in context with the dependence with composition, and conclusions towards the correlation of the properties of these glassy compositions on the quenched-in free volume are made. Relations between structure and mechanical properties are also discussed on the basis of the energy landscape model.

Further, the corrosion behaviour of novel glassy Mg–Al–Ga(–Ca) alloys, developed with the aim of finding a highly corrosion-resistant Mg-based composition, was investigated in 0.1 M NaCl solutions of various  $pH$  values. Potentiodynamic polarisation measurements confirmed a pronounced passivity for solutions of  $4 \leq pH \leq 12$ . The polarisation characteristics in such solutions resemble the ones of pure aluminium, reaching corrosion currents of as low as  $10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>. Optical microscopy, X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy and Auger electron spectroscopy were performed on samples immersed at open circuit conditions in neutral, acidic and

alkaline 0.1 M NaCl solutions to observe the time-dependent passive film formation. A significant incorporation of aluminium in the surface layers was found. The alloys show an unusual stability against dissolution in chloride-containing solutions, rising expectations of a highly corrosion-resistant Mg-based alloy. The time-dependent limitations of this stability are discussed in context with the surface films observed.

## Zusammenfassung

Magnesium-basierte Legierungen sind aufgrund ihrer guten spezifischen Eigenschaften interessant für Anwendungen als strukturelle Materialien. Das Element ist nicht nur reichlich auf der Erde vorhanden und biokompatibel, sondern ist auch das Grundlegierungselement einer Vielzahl glasbildender Zusammensetzungen. In dieser Arbeit wurden zwei grundlegende Limitierungen für die Anwendung von Mg-basierten metallischen Gläsern behandelt: Erstens, die glasbildenden Zusammensetzungen, legiert mit Übergangsmetallen und seltenen Erden, verspröden bei Raumtemperatur oder sind spröde im abgeschreckten Zustand. Zweitens, alle heute bekannten Mg-basierten Legierungen sind sehr anfällig für Korrosion in wässrigen Lösungen, die aggressive Ionen enthalten.

Um den Mechanismus hinter den sich verändernden mechanischen Eigenschaften aufzuklären, wurde die zeitabhängige Versprödung bei Raumtemperatur von schnell abgeschreckten amorphen Mg–Cu–Y–Legierungen untersucht. Kalorimetrische Messungen zeigen eine zeitabhängige Verringerung des enthalpischen Gehalts, was einem Verlust an freiem Volumen entspricht. Mit Synchrotron-Röntgenstrahlung gemessene radiale Verteilungsfunktionen offenbaren eine zeitabhängige Verringerung der mittleren atomaren Abstände. Positronen-Annihilation-Messungen weisen zwei unterschiedliche Lebenszeiten auf, wobei die längere Lebenszeit (die Bereichen mit großem freiem Volumen zugeordnet wird) nach einer Zeitspanne verschwindet, welche etwa der Versprödungszeit entspricht. Die mit koinzidenten Detektoren gemessene Doppler-Verbreiterung der Positronen-Annihilationsenergien weisen darauf hin, daß sich die unmittelbare Umgebung der Annihilationsvolumina während der Alterung nicht verändert. Diese Versuche implizieren, daß die Versprödung mit den strukturellen Veränderungen in der Legierung zusammenhängt. Es wird vermutet, daß die beobachtete Verdichtung, welche insbesondere von verschwindenden Bereichen großen freien Volumens resultiert, die Versprödung in diesen Mg-basierten Legierungen verursacht. Gleichzeitig wurden die Veränderungen in den elastischen Konstanten, interner Reibung und Dämpfung mit dynamisch-mechanischen Analysegeräten und akustischer Resonanz gemessen. Die elastischen Konstanten der Legierungen nehmen mit zunehmender Relaxation zu, während die innere Reibung als auch die Dämpfung abnehmen, was auf eine kontinuierliche Veränderung im Material zu einer steiferen Struktur hinweist. Die Veränderungen in den Eigenschaften werden im Zusammenhang mit der chemischen Zusammensetzung diskutiert, und es werden Schlußfolgerungen über die Abhängigkeit der Eigenschaften dieser Legierungen vom eingefrorenen freien Volumen gezogen. Ebenso werden Zusammenhänge zwischen Struktur und mechanischen Eigenschaften auf der Basis des Energielandschaftsmodell diskutiert.

Ferner wurde das Korrosionsverhalten glasartiger Mg–Al–Ga(–Ca)–Legierungen in 0.1 M

NaCl-Lösungen mit verschiedenen  $pH$ -Werten untersucht. Potentiodynamische Polarisationsmessungen bestätigten eine ausgeprägte Passivität in Lösungen mit  $4 \leq pH \leq 12$ . Die Polarisationscharakteristik in solchen Lösungen ähneln denen von reinem Aluminium, wobei geringe Korrosionsströme von  $10^{-6} \text{ A/cm}^2$  erreicht wurden. Optische Mikroskopie, Röntgenbeugung, Röntgen-Photoelektronenspektroskopie und Auger-Elektronenspektroskopie wurden auf Proben durchgeführt, welche in neutralen, sauren und basischen 0.1 M NaCl-Lösungen eingelegt wurden, um die zeitabhängige Passivfilmbildung zu verfolgen. Eine signifikante Anreicherung von Aluminium in die Oberflächenschicht wurde beobachtet. Die Legierungen zeigen eine ungewöhnliche Stabilität gegen Auflösung in chloridhaltigen Lösungen, was Erwartungen bezüglich einer hochgradig korrosionsbeständigen Mg-Legierung weckt. Die zeitabhängige Limitierung dieser Stabilität wird im Zusammenhang mit den beobachteten Oberflächenfilmen diskutiert.